

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04035

研究課題名（和文）コロナ放電を用いた液中への革新的活性酸素種供給法の開発

研究課題名（英文）Development of an innovative reactive oxygen species supply method for liquids using corona discharge

研究代表者

見市 知昭 (Miichi, Tomoaki)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：40368139

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：コロナ放電照射によって液面に供給した活性酸素種を利用することで最も酸化力の高いOHラジカルを生成することができる。本研究では、いまだ明らかになっていない反応過程の解明を目的として、コロナ放電照射による液相の流れの解析とそれを利用した化学種濃度の2次元数値解析を行った。また異なる放電極性による水処理実験を行った。その結果、コロナ放電処理では放電が照射される液面のpHが変化し、そのことが液中化学反応に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。また活性酸素種の供給領域である液面をポンプなどで積極的に循環させないことが処理には重要であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロナ放電処理では放電照射によって液面のpHが変化する。しかしながら、そのpH変化は緩衝液を用いることで抑制することができる。また、活性酸素種が供給される領域である液面は液体ポンプなどで積極的に動かさない方が水処理を行う上で有利であることがわかった。さらに放電極性については、正負どちらでも処理量に差はないが、正極性の場合、印加電圧を高めると短絡しコロナ放電処理を維持できないことから、破壊電圧の高い負極性が水処理を行う場合に適切である。これらの知見は学術的にも社会的にも価値があり、放電プラズマを用いた液中化学プロセス技術の発展に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：OH radicals can be generated by using reactive oxygen species supplied to the liquid surface by corona discharge irradiation. In this study, to clarify the reaction process of corona discharge treatment, we investigated the flow of the liquid phase during corona discharge irradiation and performed a two-dimensional numerical analysis of the concentration of chemical species. We also conducted corona discharge treatment experiments using different polarities. The results showed that the pH of the liquid surface changes during corona discharge treatment, which has a significant effect on the chemical reactions in the liquid. It was also found that it is important not to use a pump to circulate the liquid surface, which is the part where reactive oxygen species are supplied.

研究分野：放電化学

キーワード：コロナ放電 水処理 難分解性物質 数値解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気圧放電プラズマ中の高エネルギー電子による化学反応で生成する活性酸素種 (Reactive Oxygen Species、以下ROS) を水処理などの環境浄化に利用する研究は、国内外の多くの機関によって行われている。ROSの中の代表例であるOHラジカル (以下OH) は、従来技術で用いられるオゾン (O_3) に比べ酸化力が高いことから、 O_3 では分解困難な有害有機物を分解することができる。しかしOHは寿命が短いためその利用には工夫が必要である。

これまで、我々は水面から4 mm離れた針電極先端に直流コロナ放電を発生させ、その時生成するROSをイオン風によって液中に供給し、難分解性物質のモデル物質である酢酸の分解を行ってきた。その結果、液面とコロナ放電プラズマが非接触でも液中の酢酸が分解可能であることを明らかにしている。酢酸はROSの中ではOHと反応しやすく、他のものでは分解が困難である。また、気相中のコロナ放電中で生成するROSの中でOHは短寿命であり4 mmの移動および液中への溶存は困難であることから、この実験結果は、他のROS (O_3 、 O_2^- 、 HO_2 、 O_3^- 、過酸化水素 (H_2O_2) など) が液中に到達して、その後の反応でOHが生成されたことを示唆している。さらに、気相中で生成した比較的長寿命である O_3 と H_2O_2 がイオン風によって溶液に供給されていると仮定したモデルを用いて、0次元での液中化学反応シミュレーションを行ったところ、酢酸の時間変化については比較的实验結果に似た傾向は得られたが、 H_2O_2 と O_3 の時間変化は一致しなかった。

そこで、我々はコロナ放電電流に着目した。コロナ放電によって発生したイオンは外部電界よりクーロン力を得て中性粒子と衝突しながら水面に流入するが、このイオン数が電流に依存すると考えられる。そのため水面に流入するイオンが全て O_3^- であると仮定して、単位時間当たりの流入量を放電電流から算出した。そして O_3 と H_2O_2 に加えて O_3^- が供給されるモデルで計算を行った結果、酢酸、 H_2O_2 、 O_3 の濃度の時間変化が実験結果により近くなることが明らかになった。以上のことから、 O_3 と H_2O_2 の供給だけでは説明できない化学反応が液中では起きており、本方式によって O_3^- の供給と水処理への利用ができていない可能性を見出した。しかしながら、液中化学反応解析については実験結果と近い結果を得ることができたが、これまでのシミュレーションは0次元であり、この実験系を適切に計算できていない可能性がある。

2. 研究の目的

本研究の目的はコロナ放電を用いた液中への革新的な ROS 供給法の開発であるが、そのためには未だ明らかになっていない反応過程を解明する必要がある。そこで我々は光学的な計測を用いて液相の流れを観測して、分散係数、対流係数を求めることで、これらを用いた2次元シミュレーションを行い、本手法における詳細な反応過程の解析を行う。また負極性だけでなく正極性でも酢酸分解実験を行い、分解特性の違いから反応過程の解明を行う。

3. 研究の方法

(1) 2次元シミュレーション

図1に分解処理及び撮影を行う反応器の概略図を示す。反応器はアクリル樹脂の円筒(内径54 mm)を使用した。内部に円形平板電極(直径44 mm)とステンレス針電極(直径0.5 mm)を設置し、針電極が負極側、平板電極が接地側となるように接続した。針電極の配置は同心円状に4本を90°間隔で配置した。針電極先端から平板電極までの距離は24 mmである。リアクタに処理水45 mlを入れると針電極先端と水面の距離は約4 mmとなる。処理水はイオン交換水にトレーサー粒子(KANOMAX製:MODEL0457)と界面活性剤を混ぜたものを使用した。放電ガスには酸素を用い、反応器側面から流量500 mL/minで供給し、放電処理を行った。この時の液相の様子について、レーザーシートとトレーサー粒子を用いた動画を撮影した。その後、PIVソフト(GitHub:JPiV)で解析を行うことで液相内の流速分布を観測した。次に計測した流速と酢酸分解に関連する化学反応式を考慮した2次元のシミュレーションモデルを作成し、各化学種(酢酸、オゾン、過酸化水素、 O_3^- 、OHラジカル)の濃度分布を調べた。数値シミュレーションは、COMSOL Multiphysics ver6.0を用いて行った。

実験装置の回路は直流電源、反応器、制限抵抗を直列に接続している。直流電源の負極側を10 MΩの制限抵抗に繋ぎ、その先に反応器の針電極を接続した。また接地側は平板電極と接続した。本実験では反応器内の電極間電圧(リアクタ電圧)を5, 6, 7 kVとし、電圧変化による液相内の流速分布への影響について調査した。

(2) コロナ放電処理における極性の影響

図2に実験で用いたリアクタの概略図を示す。このリアクタではコロナ放電処理時の化学種

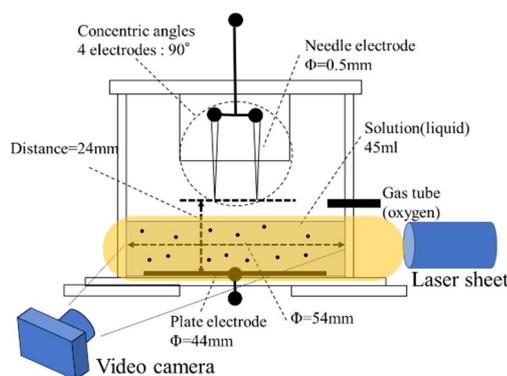


図1 実験装置概略図

濃度ならびに液相の pH の測定を行った。なお液相 pH の可視化の実験については省略する。リアクタはアクリル製で、上部に太さ 0.5 mm の金属針（有頭シガ昆虫針 3 号、（株）志賀昆虫普及社）下部にステンレス製板を配置し、上部を高電圧側、下部を接地側の電極とした。金属針は 7 mm 間隔で 38 本配置し、これを 2 列並べており、側面に雰囲気ガス供給口を上面にガス排気口およびガス採集口を設けている。45 mL の水を入れた場合、リアクタの底から水面は 2.9 mm となり針と水面との間隔は約 4 mm となる。

図 3 に実験装置の概略図を示す。実験を行った回路は直流高電圧電源（HAR-20R60、松定プレジヨン（株））、10 M の制限抵抗、コロナ放電処理を行うリアクタが直列接続されている。

コロナ放電処理時の化学種濃度等の測定では、処理対象として難分解性有機化合物のモデル物質である酢酸（013-18845、和光純薬工業（株））を用いた。処理液には次の二つの溶液を用いた。一つはイオン交換水（導電率 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に濃度が 25 mg/L となるように酢酸を入れ、その溶液に NaOH を加えて pH 7.5 に調整したものである。もう一つは 10 倍に希釈した 0.1 mol/L リン酸緩衝液（162-27175、富士フイルム 和光純薬工業（株））に濃度が 25 mg/L となるように酢酸を加えたものである。

実験では、金属針とステンレス製板の間に直流高電圧を印加した。金属針に正の高電圧を印加することで正極性コロナ放電が、負の高電圧を印加することで負極性コロナ放電が針先端に発生する。両極性ともに針先のみでの発光となり、液面への放電の伸展は見られなかった。リアクタの印加電圧は図 3 に示す電圧プローブ（EP-100K、日新パルス電子（株））を用いて測定した。放電電流は直流高電圧電源の電圧指示値とリアクタ印加電圧の差を抵抗値 10 M で除することで求めた。印加電圧と放電電流は、電源電圧を 13.0 kV にすると正極性では 5.70 kV、0.730 mA、負極性では 5.55 kV、0.745 mA となった。なお、印加電圧と放電電流は直流であり、処理中に値の変化はほとんど見られなかった。したがって、放電電力は電圧と電流の積で求め、酢酸分解を行うリアクタ B において、正極性では 4.16 W、負極性では 4.13 W となった。

放電処理後の溶液の化学種濃度ならびに液相の pH の測定では処理液をリアクタに 45 mL 入れ、酸素を 500 mL/min の流量で供給し 180 秒間パージを行った。次に酸素を 100 mL/min の流量でリアクタに供給した状態でコロナ放電を発生させて、リアクタ内の気相 O_3 濃度、処理水中の溶存 O_3 濃度、 H_2O_2 濃度、酢酸濃度ならびに pH の時間変化を測定した。気相 O_3 濃度は放電処理中のリアクタ内の気体をガス採集口より採集し、北川式ガス検知管（182SA、光明理化学工業（株））を用いて測定した。溶存 O_3 濃度は可搬型溶存物質検出器（CX-100II、荏原実業（株））を用いて測定を行った。この時処理液は放電処理後から 180 秒経過したものをを用いた。 H_2O_2 濃度はパックテスト（WAK-H202、（株）共立理化学研究所）とデジタルパックテスト（DPM2-H202、（株）共立理化学研究所）を用いて測定した。酢酸濃度測定は日新ビジネスプロモート（株）に委託した。pH は卓上型 pH メータ（F-71、（株）堀場アドバンステクノ）を用いて測定した。以上の実験はそれぞれ 2 回ずつ行っており、後に示す結果のグラフは 2 回の平均値をプロットしたものである。

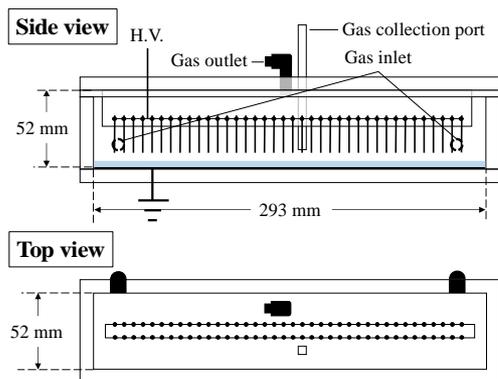


図 2 リアクタ概略図

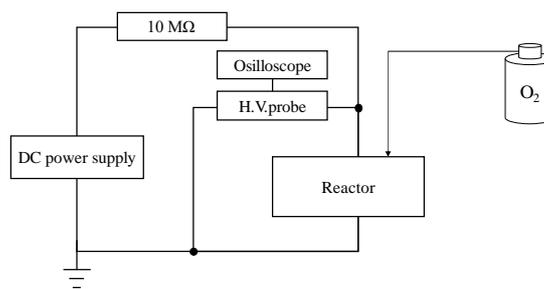


図 3 実験装置概略図

4. 研究成果

(1) 2次元シミュレーションの結果

図 4 に電極間電圧 7 kV の流速分布図を示す。針先直下の液面から反応器の側面に向かう液体流が観測された。その流速は液面に近づくほど速くなっている。これらの流速の大きさは電極間電圧と共に大きくなるのがわかった。図 5 に 2 次元シミュレーションモデルでの酢酸の濃度分布図を示す。液面近傍ではあるが、流れに沿う形で酢酸分解が進むことから液中を移動する O_3 と H_2O_2 の反応によって生成された OH ラジカルが酢酸分解を行っていると考えられる。この他の解析結果からシミュレーションの計算時間が 400 ms までの各化学種の濃度分布や測定点ごとの濃度の時間変化が確認できた。これにより、液相流速が速くなるほど、各測定点での酢酸分解が進むことから、流れによって液中を移動する H_2O_2 と O_3 の反応によって生成された OH が酢酸の分解を行っている可能性が高いと言える。

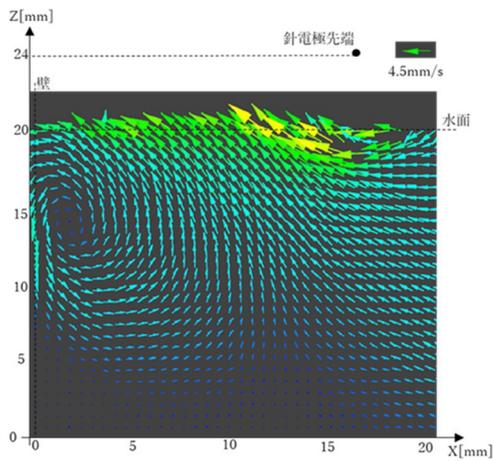


図4 速度ベクトル図 (印加電圧 : 7 kV)

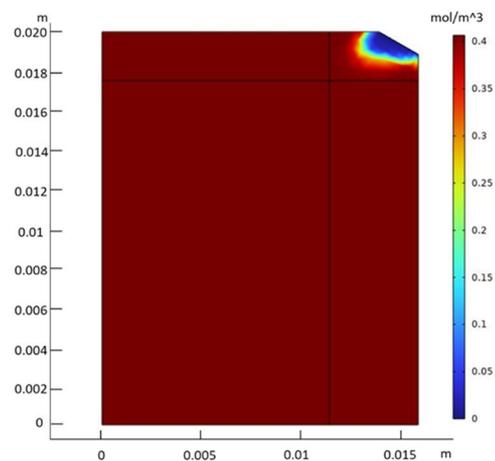


図5 酢酸濃度分布 (400ms)

このように得られたシミュレーション結果よりコロナ放電のイオン風によって溶液に生じる流れの流速が高い方がより多くの酢酸を分解されると予測されたため、液体ポンプを用いて強制的に溶液の流れを生じさせた状態で酢酸分解実験を行った。その結果を図6に示す。本実験ではりん酸緩衝液を添加した酢酸水溶液を用いた。酢酸の濃度は26 mg/Lで、溶液の水量は210 mLである。液体ポンプの循環の流速は低流量が130 mL/min、高流量が730 mL/minであった。図に示すように低流量の方が酢酸がより分解する結果となり、シミュレーションの結果と矛盾することが明らかとなった。これは2次元シミュレーションモデルが不完全であることを示している。

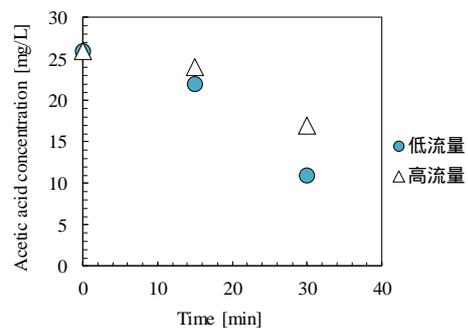


図6 循環型リアクタでの酢酸濃度の時間変化

(2) コロナ放電処理における極性の影響の結果

図7に酢酸濃度の時間変化を示す。初期濃度に最大で4%の違いが見られたため、縦軸は初期濃度を1とした比率を用いている。いずれの溶液でも酢酸濃度は時間経過とともに減少した。NaOHを添加してpH調整した溶液の場合、酢酸濃度の減少量は負極性で多くなった。一方で緩衝液を用いた溶液の場合、NaOH添加の溶液に比べて酢酸濃度の減少量は増加し、極性差が無くなる結果を示した。液相において溶存 O_3 と H_2O_2 が検出され、処理時間に対するそれぞれの濃度の変化は、溶液の種類や極性によって異なる傾向を示した。コロナ放電処理において、 O_3 は気相から供給され、 H_2O_2 は気相から供給されたものと液相で生成したものとを考えている。また、コロナ放電処理では液相で以下のように O_3 と H_2O_2 の反応でOHを生成していると考えられる。

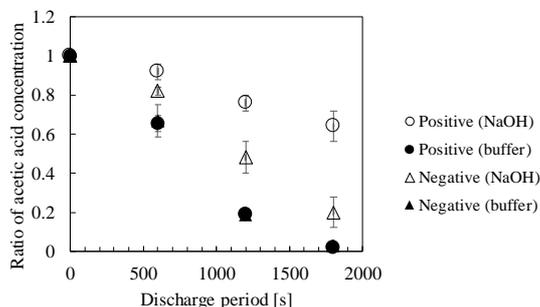
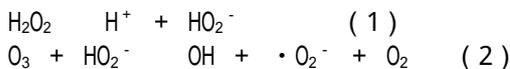


図7 正・負極性での酢酸濃度の時間変化

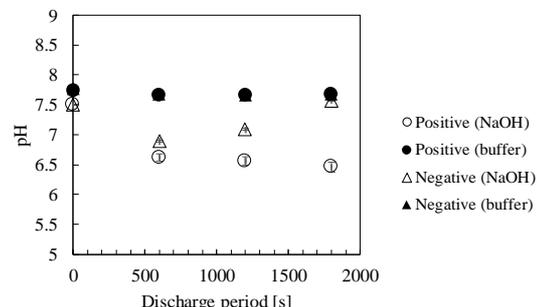


図8 正・負極性でのpHの時間変化

ここで式(2)の H_2O_2 から HO_2^- への解離反応を起こすためには処理液がアルカリ性あるいは中性である必要がある。さらに、正極性では、液面に到達した正イオンによってOHが生成する。これら複数の反応経路でOHは生成しており、溶液のpHと放電極性で場合分けされると考えてい

る。

図8に示すように NaOH 添加の溶液では、正・負極ともに処理開始後に処理液全体の pH が低下した。そこでコロナ放電処理後の導電率を測定すると処理時間とともに増加し、その傾向に極性差がないことが確認された。これはリアクタ内の残留窒素と放電によって生成した窒素酸化物による影響と考えられる。なお負極性では pH が低下した後に再び増加したが、これは酸性である酢酸が分解されたことが原因であると考えている。このように NaOH 添加の溶液において両極性ともに溶液全体の pH は処理開始後に低下したにもかかわらず酢酸分解特性には極性差が現れた。この理由について考察する。なお、本考察は、溶液全体ではなく、液面付近の溶存 O_3 と H_2O_2 の反応について述べている。液相の pH の可視化の結果より、正極性の場合、液面の pH は酸性に変化した。低 pH の場合、 H_2O_2 の解離が抑制され、OH 生成が制限される。一方で負極性では比色分析では液面の pH 変化は確認できなかったが、液面の pH は増加したと考えている。溶液全体は酸性に変化しているが、液面では pH の増加によって H_2O_2 は解離しやすくなるので、OH 生成は促進する。このように正極性では液面の pH が酸性となることで OH 生成が抑制されることになり、結果として、本実験条件では、負極性の方がより多くの酢酸を分解できると考えている。

次に緩衝液を用いた溶液において NaOH 添加の溶液よりも溶存 O_3 と H_2O_2 濃度が大きく減少し、酢酸分解量が増加した理由について考察する。溶液の pH の値が処理時間とともに変化しなかったこと、可視化の実験結果より緩衝液を用いることで液面の pH の変化が無くなったことから、式(1)の HO_2^- への解離反応が制限されなくなったと考えられる。Pailard らは O_3 と H_2O_2 を併用した促進酸化処理の処理水の有効な pH は 6.5~8.0 であると報告していることから、りん酸緩衝液によって pH がこの範囲内となったことで酢酸分解量が増加したと考えている。

最後に、緩衝液を用いた溶液において酢酸分解特性に極性差が無くなった理由について考察する。気相 O_3 濃度は負極性の方が高いため、供給される O_3 量も負極性の方が多くなる。そのため O_3 と H_2O_2 による OH 生成経路のみを考えると正極性の方が酢酸分解量が少なくなると考えられる。しかしながら、ほぼ同量の酢酸が分解されていることから、その差を正イオン由来の OH 生成で補っている可能性がある。

循環型リアクタでの結果と異なる放電極性での実験結果をまとめると、コロナ放電処理では放電で照射される液面の pH が変化し、そのことが液中化学反応に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。しなしながら、その pH 変化は緩衝液を用いることで抑制することができ、その状態で液体ポンプを用いて循環させた場合、流速が遅い方がより多く分解できることがわかった。これは溶液を循環させることで液面での ROS の濃度が低くなることに関係している可能性がある。以上のことから直流コロナ放電処理を行う場合、pH の変化に注意し、かつ液面を積極的に動かさないことが重要である。また放電極性については、正負どちらでも処理量に差はないが、正極性の場合、印加電圧を高めると短絡してしまうことから、破壊電圧の高い負極性が処理をする場合に適切であると言える。

< 引用文献 >

見市 知昭、コロナ放電処理における溶液循環の影響、日本オゾン協会第32回年次研究講演会講演集、2023、113 - 114

瀬戸 奏琉、見市 知昭、直流コロナ放電を用いた水処理における放電極性の影響、静電気学会誌、48巻、2024、99 - 104

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 瀬戸 奏琉, 見市 知昭	4. 巻 48
2. 論文標題 直流コロナ放電を用いた水処理における放電極性の影響	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 99-104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34342/iesj.2024.48.3.99	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 見市 知昭
2. 発表標題 コロナ放電処理における溶液循環の影響
3. 学会等名 日本オゾン協会第32回年次研究講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀬戸奏琉、見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた酢酸分解における放電極性の影響
3. 学会等名 第47回静電気学会全国大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Miichi, K. Seto
2. 発表標題 Influence of discharge polarity on water treatment using DC corona discharge
3. 学会等名 5th ISNPEDADM 2023 (International Symposium on New Plasma and Electrical Discharge Applications and on Dielectric Materials) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 見市 知昭、瀬戸 奏琉
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた酢酸分解における放電極性の影響
3. 学会等名 令和6年電気学会全国大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 見市 知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電照射による液中の酢酸分解とpH変化のメカニズム
3. 学会等名 第42回プラズマ新領域研究会「気液界面および液体中の放電現象」(招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 浅井宏大, 眞銅雅子, 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電照射時における液中の化学種濃度分布の検討
3. 学会等名 第46回静電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬戸奏琉, 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた水処理における 正・負イオンの影響
3. 学会等名 静電気学会関西支部講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浅井宏大, 眞銅雅子, 見市知昭
2. 発表標題 PIV法を用いた直流コロナ放電照射時の液相内の流速分布測定
3. 学会等名 令和3年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅井宏大, 眞銅雅子, 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた水処理における液中の化学種輸送シミュレーション
3. 学会等名 静電気学会関西支部研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電によって液中に供給された活性酸素種の化学反応解析
3. 学会等名 紫翠会講演(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた促進酸化処理における負イオンの影響
3. 学会等名 2021年度静電気学会東北・関西・九州支部合同研究会, 第449 回生存圏シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	眞銅 雅子 (Shindo Masako) (10345481)	大阪工業大学・工学部・准教授 (34406)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------